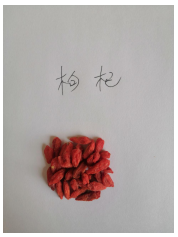
微波消解仪用于中药材重金属及有害元素检测

1 前言

中医药是中华民族的伟大创造，在实现健康中国的战略中，正发挥越来越重要的作用。但近年来，中药材存在掺杂、染色、增重、过度硫熏现象；环境污染与人为滥用农药化肥，导致中药材重金属超标时有发生；中药饮片炮制规范不统一、独特炮制技术与人才传承不足、质量标准参差不齐“劣币驱逐良币”现象突出，这无疑加重了中医毁于中药的担忧。

2019 年 8 月，国家药典委发布公告：拟修订《中国药典》2015 年版四部“0212 药材和饮片检定通则”。《0212 药材和饮片检定通则公示稿》，要求对于药材及饮片全面检查重金属及有害元素，并规定药材及饮片（植物类）铅、镉、砷、汞、铜的限量值。由此可知，2020 版药典中药材及饮片的重金属检测已势在必行。

我们选择山参、甘草、麦冬、枸杞、杜仲五种中药材，参照药典，使用微波消解对其进行前处理，采用火焰原子吸收光谱法检测铜含量，采用石墨炉原子吸收光谱法检测铅、镉含量，采用 ICP-MS 方法检测汞、砷含量，试建立一种简单快速的检测方法。



微波消解-原子吸收光谱法测定中药材中的铜、铅、镉

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

新仪 TANK PLUS 微波消解仪，TK-20 赶酸器，原子吸收分光光度计，铜空心阴极灯，铅空心阴极灯，镉空心阴极灯，分析天平(十万分之一)等。

硝酸(优级纯，68%)，铜标准溶液 （GSB G 62024-90），铅标准溶液 （GSB G 62071-90），镉标准溶液（GSB G 62040-90），实验用水为超纯水。

2.2 溶液的配制

2.2.1 铜标准溶液的制备

精密量取铜单元素标准溶液适量，用 1%的硝酸溶液稀释，制成每 1mL 含铜 10μg 的溶液（0~5℃贮存），即得铜标准贮备液。然后分别精密量取铜标准贮备液适量，用 1%的硝酸溶液制成每 1mL 分别含铜 0μg、0.2μg、0.4μg、0.6μg、0.8μg、1.0μg 的溶液。

2.2.2 铅标准溶液的制备

精密量取铅单元素标准溶液适量，用 1%的硝酸溶液稀释，制成每 1mL 含铅 1μg 的溶液（0~5℃贮存），即得铅标准贮备液。然后分别精密量取铅标准贮备液适量，用 1%的硝酸溶液制成每 1mL 分别含铅 0ng、20ng、40ng、60ng、80ng、100ng 的溶液。

2.2.3 镉标准溶液的制备

精密量取镉单元素标准溶液适量，用 1%的硝酸溶液稀释，制成每 1mL 含镉 1μg 的溶液（0~5℃贮存），即得镉标准贮备液。然后分别精密量取镉标准贮备液适量，用 1%的硝酸溶液制成每 1mL 分别含镉 0ng、1ng、2ng、4ng、6ng、8ng 的溶液。

2.3 样品前处理

取待测试的样品于 60℃干燥 2 小时，粉碎成粗粉，取约 0.5g（精确至 0.1mg），置于 TFM 消解罐中，加入 8mL 硝酸，将消解罐放置在 TK-20 赶酸器上 120℃预处理至黄烟冒尽，取下冷却后，组装消解罐，按照如下设置参数进行微波消解实验：

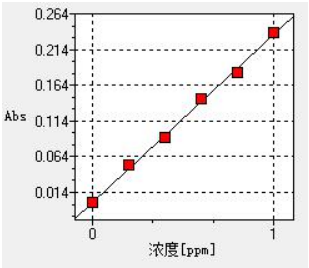
阶段	温度/℃	压力/MPa	升温时间/min	保温时间/min
1	150	2	8	2
2	170	2.5	3	2
3	190	3	3	20

消解完成后，待消解液冷却至 60℃以下，取出消解罐，将内罐放置在赶酸器上，150℃加热至红棕色蒸汽挥尽，并继续浓缩至 1mL 以内，取下冷却，用纯水转移至 25mL 容量瓶中，用少量水洗涤消解罐 3 次，洗液一并转入容量瓶中，并稀释至刻度，摇匀，即得（如有少量沉淀，必要时可离心分取上清液）。同法同时制备试剂空白溶液。

2.4 工作曲线的绘制

2.4.1 铜标准曲线

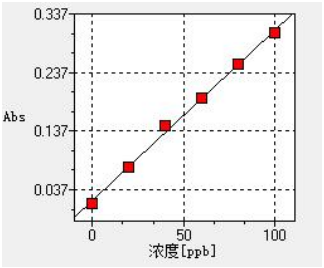
将 2.2.1 中的铜标准溶液，依次喷入火焰，测定吸光度，以吸光度为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线。波长 324.7nm，光谱带宽 0.2nm，滤波系数 0.3，灯电流 3.0mA。



曲线方程：$[A]=K_1[C]+K_0$，$K_1=0.2341$，$K_0=0.0008$，线性相关系数：0.99877

2.4.2 铅标准曲线

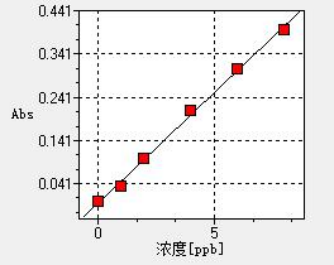
分别精密吸取 2.2.2 中的铅标准溶液 10μL 注入石墨炉原子化器，测定吸光度，以吸光度为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线。波长 283.3nm，光谱带宽 0.4nm，滤波系数 0.1，灯电流 2.0mA。



曲线方程：$[A]=K_1[C]+K_0$，$K_1=0.0029$，$K_0=0.0182$，线性相关系数：0.99861

2.4.3 镉标准曲线

分别精密吸取 2.2.3 中的镉标准溶液 10μL 注入石墨炉原子化器，测定吸光度，以吸光度为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线。波长 228.8nm，光谱带宽 0.4nm，滤波系数 0.1，灯电流 2.0mA。



曲线方程：[A]=K_1[C]+K_0，K_1=0.0510，K_0=0.0033，线性相关系数：0.99858

3 实验结果

3.1 含量测定

本实验对 5 种中药材的铜、铅、镉含量进行了测定，结果如下：

样品名称	铜含量（mg/kg）	铅含量（mg/kg）	镉含量（mg/kg）
山参	10.352	0.204	0.039
甘草	8.871	0.138	0.008
麦冬	3.752	0.089	0.023
枸杞	8.006	0.455	0.052
杜仲	13.128	0.209	0.185

3.2 重复性与回收率实验

称取山参样品 5 组，质量约 0.5g（精确至 0.1mg），按照上述实验流程进行微波消解与元素分析，计算相对标准偏差，铜元素 RSD=0.85%，铅元素 RSD=3.62%，镉元素 RSD=1.37%. 实验结果表明，本次实验所采用的方法具有良好的重复性。

称取杜仲样品 3 组，分别加入稀释后的铜、铅、镉标准溶液适量，按照相同的方法进行实验，计算出铜、铅、镉的加标回收率分别为 98.6%、95.2%、97.1%。

微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定中药材中的汞、砷

4 实验部分

4.1 仪器与试剂

新仪 TANK PLUS 微波消解仪，TK-20 赶酸器，电感耦合等离子体质谱仪配备溶液雾化进样系统，分析天平(十万分之一)等。

硝酸(优级纯，68%)，汞标准溶液（GSB G 62069-90），砷标准溶液（GSB G 62028-90）实验用水为超纯水。

4.2 溶液的配制

4.2.1 汞标准溶液的制备

精密量取汞单元素标准溶液适量，用 10%的硝酸溶液稀释，制成每 1mL 含汞 1μg 的溶液（0~5℃贮存），即得汞标准贮备液。然后分别精密量取汞标准贮备液适量，用 10%的硝酸溶液制成每 1mL 分别含汞 0ng、0.2ng、0.5ng、1ng、2ng、5ng 的溶液。

4.2.2 砷标准溶液的制备

精密量取砷单元素标准溶液适量，用 10%的硝酸溶液稀释，制成每 1mL 含砷 0.5μg 的溶液（0~5℃贮存），即得砷标准贮备液。然后分别精密量取砷标准贮备液适量，用 10%的硝酸溶液制成每 1mL 分别含砷 0ng、1ng、5ng、10ng、20ng 的溶液。

4.3 样品前处理

消解方法同 2.3 样品前处理 。

消解完成后，消解液冷却至 60℃以下，取出消解罐，用纯水转移至 50mL 容量瓶中，用少量水洗涤消解罐 3 次，洗液一并转入容量瓶中，并稀释至刻度，摇匀，即得（如有少量沉淀，必要时可离心分取上清液）。同法同时制备试剂空白溶液。

4.4 实验结果

本实验对 5 种中药材的汞、砷含量进行了测定，结果如下：

样品名称	汞含量（mg/kg）	砷含量（mg/kg）
山参	0.016	0.115
甘草	0.030	0.523
麦冬	0.002	0.377
枸杞	0.103	0.174
杜仲	0.059	0.126

5 结论

实验选取的几种中药材样品中重金属及有害元素含量均未超过《0212 药材和饮片检定通则》规定的限量要求。本文采用微波消解法对中药类样品进行前处理，消解速度快、污染和损失少、消解效果好，并操作简便、可批量处理样品，是理想的前处理方法，将更加广泛的应用于中药材重金属检测实验。